

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-096928

(43)Date of publication of application : 10.04.2001

(51)Int.Cl.

B41M 5/38

B41J 31/00

C09B 25/00

(21)Application number : 11-276090

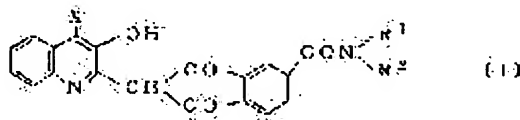
(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 29.09.1999

(72)Inventor : UCHIYAMA ISAO  
MURAKAMI NAOMI**(54) COLORING MATTER FOR HEAT-SENSITIVE TRANSFER RECORDING AND HEAT-SENSITIVE TRANSFER SHEET****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a coloring matter for the heat-sensitive transfer recording provided with high solubility for an organic solvent, high transfer sensitivity and other high performances (easy sublimation properties, heat resistance, good hue, high molecular extinction coefficient, light fastness, humidity resistance, resistance to chemicals) and also a heat-sensitive sheet provided with a coloring material layer containing the above coloring material.

**SOLUTION:** A quinophthalon for the heat-sensitive transfer recording is represented by the formula I. (In the formula, X represents a hydrogen atom or a halogen atom, and R1 and R2 represent respectively 6C or more alkyl.).

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 19.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3661521

[Date of registration] 01.04.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-96928  
(P2001-96928A)

(43) 公開日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
B 4 1 M 5/38		B 4 1 J 31/00	C 2 C 0 6 8
B 4 1 J 31/00		C 0 9 B 25/00	Z 2 H 1 1 1
C 0 9 B 25/00		B 4 1 M 5/26	1 0 1 K

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-276090

(22) 出願日 平成11年9月29日 (1999.9.29)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 内山 功

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱  
化学株式会社黒崎事業所内

(72) 発明者 村上 直美

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱  
化学株式会社黒崎事業所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

Fターム (参考) 2C068 AA08 BB08 BC15 BC17  
2H111 AA27 BA03 BA39 BB05

(54) 【発明の名称】 感熱転写記録用色素及び感熱転写シート

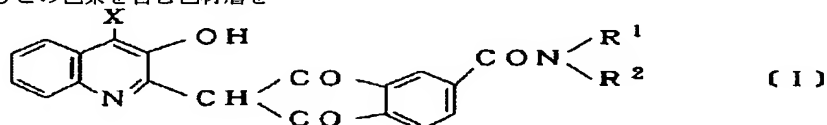
(57) 【要約】

【課題】 有機溶剤に対する高い溶解性、高い転写感度とその他の高性能（易昇華性、耐熱性、良好な色相、高い分子吸光係数、耐光性、耐湿性、耐薬品性）を兼ね備えた感熱転写記録用色素およびこの色素を含む色材層を

有する感熱転写シートを提供することにある。

【解決手段】 下記一般式〔I〕で示されるキノフタロン系の感熱転写記録用色素。

【化1】

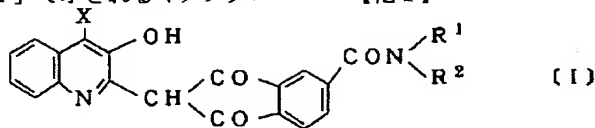


(式中、Xは水素原子またはハロゲン原子を表し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ炭素数6以上のアルキル基を表

す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔I〕で示されるキノフタロ



(式中、Xは水素原子またはハロゲン原子を表し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ炭素数6以上のアルキル基を表す。)

【請求項2】 ベースフィルム上に請求項1に記載の色素を含む色材層を有することを特徴とする感熱転写シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、昇華型感熱転写記録に使用される感熱転写記録用色素及びそれを用いた感熱転写シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ファクシミリプリンター、複写機あるいは、テレビ画像等をカラー記録する技術が要望され、電子写真、インクジェット、感熱転写等によるカラー記録技術が検討されている。感熱転写記録方式は、装置の保守や操作が簡単で、装置や消耗品が安価であるため、他の方法に比べ有利と考えられる。感熱転写記録方式には、ベースフィルム上に熱溶解性インク層を形成させた転写シートを、感熱ヘッドにより加熱して、該インクを溶解し、被記録体上に転写記録する溶解方式と、ベースフィルム上に昇華性色素を含有するインク層を形成させた転写シートを、感熱ヘッドにより加熱して色素を昇華させ、被記録体上に転写記録する昇華方式とがある

ン系の感熱転写記録用色素。

## 【化1】

が、昇華方式は感熱ヘッドに与えるエネルギーを変えることにより色素の昇華転写量を制御することができるので、階調記録が容易となり、フルカラー記録には特に有利と考えられる。

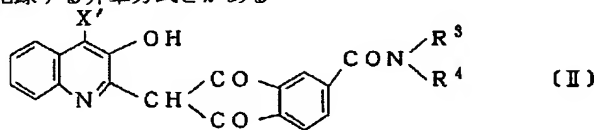
【0003】昇華方式の感熱転写記録においては、転写シートに用いられる昇華性色素は、転写記録のスピード、記録物の画質、保存安定性などに大きな影響を与えるので非常に重要であり、以下のような条件を充たすことが必要である。

- ① 感熱記録ヘッドの作動条件で容易に昇華すること。
- ② 感熱記録ヘッドの作動条件で熱分解しないこと。
- ③ 色再現上、好ましい色相を有すること。
- ④ 分子吸光係数が大きいこと。
- ⑤ 熱、光、湿気、薬品などに対して安定なこと。
- ⑥ 合成が容易なこと。
- ⑦ インク化適性に優れていること。
- ⑧ 安全衛生上問題のないこと。

【0004】上記の条件を満足する色素として、特開昭63-189289号公報には、下記一般式〔II〕で示される特定のキノフタロン構造を有するイエロー色素が提案されている。

## 【0005】

## 【化2】



【0006】(式中、X'は水素原子またはハロゲン原子を表し、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、置換基を有していてもよいアリール基、アラルキル基、フルフリル基、テトラヒオロフルフリル基またはヒドロキシアルキル基を表す。)

上記特開昭63-189289号公報によれば、上記一般式〔II〕で示される色素は、鮮明なイエロー色を有するため、適当なマゼンタ色およびシアン色と組み合わせることにより、色再現性の良好なフルカラー記録を得るのに適しており、また、昇華しやすく、分子吸光係数が大きいため、感熱ヘッドに大きな負担をかけることなく、高速で色濃度の高い記録を得ることができ、更に、熱、光、湿気、薬品などに対して安定であるため、転写

記録中に熱分解されることなく、得られた記録の保存安定性、特に耐光性に優れているという。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】近年、銀塩写真に匹敵する高画質のフルカラー記録が求められており、そのための熱転写記録用色素としては、上記の①～⑧を満たすのみでは不十分であり、さらに、

(1) 有機溶剤への溶解性が高いこと。

(2) 感度が高いこと。

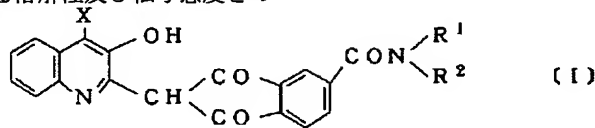
の条件を充たす必要がある。

【0008】ところが、上記特開昭63-189289号公報に具体的に記載されている色素のR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>の組合せは、一方が水素原子であるか、または、両方がアルキル基であってもアルキル基の炭素数が5より小さいも

のである。このような $R^3$ と $R^4$ の組合せの色素では、有機溶剤に対する溶解性が必ずしも十分ではなく、また、転写記録の感度也十分ではないという問題がある。本発明の目的は、有機溶剤に対する高い溶解性、高い転写感度とその他の高性能（易昇華性、耐熱性、良好な色相、高い分子吸光係数、耐光性、耐湿性、耐薬品性）を兼ね備えた感熱転写記録用色素およびこの色素を含む色材層を有する感熱転写シートを提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記一般式【I】で示されるキノフタロン系色素の置換基 $R^1$ 、 $R^2$ と色素の有機溶媒に対する溶解性及び転写感度との



#### 【0011】

【発明の実施の形態】上記一般式【I】において、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ炭素数6以上の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。なかでも、炭素数6～11のアルキル基が特に好ましい。具体的には、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基等が挙げることができる。 $R^1$ および $R^2$ は同一炭素数のアルキル基であることが好ましく、特に同一炭素数、同一形状のアルキル基であることが好ましい。Xは水素原子またはハロゲン原子であり、ハロゲン原子としては、塩素、臭素などが挙げることができる。

【0012】本発明の感熱転写記録用色素は、特定の $R^1$ および $R^2$ の組合せを持つことにより溶解度が高く、また、転写濃度が高いことが特徴である。溶解度は25℃のトルエンに対して、通常3重量%以上、好ましくは5重量%以上である。溶解度が高いと、高い色素濃度の色材層が得られ、高濃度の記録が可能となるので、色再現範囲が広がり、その結果、画質が向上する。また、後述する実施例での色濃度の測定と同様に色濃度（転写感度）を測定した場合の転写記録の色濃度が通常1.3以上、好ましくは1.3以上である。転写感度が高いと、転写感度が低い色素と同一の色素濃度の色材層を用いても、高濃度の記録が可能となり、色再現範囲が広がるので、画質が向上する。また、転写感度が高いと、低エネルギーでの記録が可能となり、プリンターの消費電力を下げることもできる。なお、これらの色素を感熱転写シートに用いる場合、複数種類を混合して使用してもよい。本発明の色素は、例えば、アメリカ特許第3,023,213号、ドイツ特許第2,210,168号などに記載されているような公知の方法により製造することができる。

【0013】本発明の感熱転写記録用色素を感熱転写シートに使用する場合、感熱転写シートの製造方法は特に

関係について鋭意検討した結果、 $R^1$ と $R^2$ とが共に炭素数6以上のアルキル基である場合には、高い溶解性と高い転写感度を有することを見出し本発明に到達した。本発明は、下記一般式【I】（式中、Xは水素原子またはハロゲン原子を表し、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ炭素数6以上のアルキル基を表す。）で示されるキノフタロン系の感熱転写記録用色素及びベースフィルム上に該色素を含む色材層を有する感熱転写シートをその要旨とする。

#### 【0010】

#### 【化3】

制限されないが、通常、色素を結着剤とともに媒体中に溶解あるいは微粒子状に分散させることによりインクを調製し、このインクをベースフィルム上に塗布、乾燥することにより、ベースフィルム上に色材層が形成される。ここで、インクとして媒体中に色素が溶解したインクを用いると、均一な色材層が得られ、感熱転写記録した場合に高画質の記録物が得られるので、特に好ましい。また、本発明の感熱転写記録用色素は、高い溶解度を有するので、溶媒中に色素が溶解したインクを作ることができるので、高画質の記録物が得られる均一な色材層を与えることができる。

【0014】インク調製のための結着剤としては、セルロース系、アクリル酸系、澱粉系などの水溶性樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリビニルブチラール、エチルセルロース、アセチルセルロースなどの有機溶剤または水に可溶性の樹脂などを挙げることができる。インク調製のための媒体としては、水の外に、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコールなどのアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類；トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエチレンなどの塩素系溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；N、N-ジメチルホルムアミド；N-メチルピロリドンなどの有機溶剤を挙げることができる。本発明においては、感熱転写記録用色素が有機溶剤に対して高い溶解性を示すので、均一な色材層を得るためには媒体として有機溶剤を用いることが好ましい。

【0015】上記のインク中には、上記の成分の他に必

要に応じて有機、無機、非昇華性微粒子、分散剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、消泡剤、酸化防止剤、粘度調整剤などを添加してもよい。感熱転写シートに用いられるベースフィルムとしては、コンデンサー紙、グラシン紙のような薄葉紙、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアラミドのような耐熱性の良好なプラスチックのフィルムを挙げることができる。ベースフィルムとしては、機械的強度、耐溶性、経済性などを考慮すると、ポリエチレンテレフタレート 10 のフィルムが好ましく用いられる。ポリエチレンテレフタレートのフィルムのみでは、耐熱性が不十分であったり、サーマルヘッドの走行性が不十分であったりする場合などは、ベースフィルムの色材層を設けたのと反対側の面に耐熱性樹脂の層（耐熱層）を設けて、サーマルヘッドの走行性を改良してもよい。耐熱層は、通常、耐熱性樹脂、界面活性剤、滑性の高い耐熱性粒子などを含んでいる。

【0016】感熱転写シートに用いられるベースフィルムの厚さとしては、通常 3～50  $\mu\text{m}$  の範囲から選ばれる。インクをベースフィルムに塗布する方法としては、20 特に限定されず、原崎勇次著、植書店 1979 年発行「コーティング方式」などに記載されている公知の方法が用いられ、具体的にはリバースロールコーター、グラビアコーター、ロッドコーター、エアドクターコーターなどを使用して実施することができる。インクは、乾燥後の塗布層（色材層）の厚さが通常 0.1～5  $\mu\text{m}$  の範囲になるように塗布される。

#### 【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下において特に明記しない限り、「%」は「重量%」、「部」は「重量部」を示す。

#### 【0018】＜実施例 1＞

##### （a）トルエンに対する溶解度の測定

下記のキノフタロン色素（以下、「色素 1」という）8 g をトルエン 100 g に加え、恒温層中で液温を 25.0  $\pm$  0.2  $^{\circ}\text{C}$  に保持しながら 5 時間攪拌し、色素を溶解

##### （b-2）受像体の作製

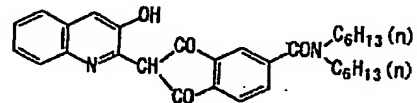
- ・ポリビニルフェニルアセタール樹脂 46 部
- ・塩化ビニル/酢酸ビニル/ビニルアルコール共重合樹脂 20 部  
（商品名：VAGD、ユニオンカーバイド社製）
- ・シリコンワニス 30 部  
（商品名：KR311、不揮発分 60%、東芝シリコン（株）製）
- ・アミノ変性シリコンオイル 1 部  
（商品名：KF393、信越化学工業（株）製）
- ・ヘキサメチレンジイソシアネート系多官能イソシアネート化合物 12 部  
（商品名：マイテック NY-710A、固形分納度 75%、三菱化学（株）製）
- ・メチルエチルケトン 200 部
- ・トルエン 200 部

【0023】以上を混合攪拌して得られた液を、厚さ 1 50 50  $\mu\text{m}$  のポリプロピレン製合成紙（商品名：ユボ F P

度に達するまで溶解した。その後、液中に存在する未溶解の色素を孔径 0.2  $\mu\text{m}$  のフィルター（商品名：DISMIC-25HP、東洋濾紙（株）製）で除去し、色素 1 の飽和溶解度の溶液を得た。得られた溶液中の色素濃度（溶解度）は分光光度計（商品名：UV-2500PC、島津理化学機器（株）製）で吸収極大波長（444 nm）における吸光度から予め作成しておいた検量線を用いて求めた。その結果、色素 1 の 25  $^{\circ}\text{C}$  トルエンに対する溶解度は 5.2% であった。

#### 【0019】

##### 【化 4】



【0020】（b）転写記録の色濃度（転写感度）の測定

##### （b-1）感熱転写シートの作製

- ・色素 1 90 部
- ・フェノキシ樹脂 100 部  
（商品名：PKHH、ユニオンカーバイド社製）
- ・メチルエチルケトン 187.5 部
- ・トルエン 675 部
- ・テトラヒドロフラン（THF）450 部

以上を混合攪拌して得られたインクを厚さ 6  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルムにバーコーターを用いて、乾燥膜厚が 1  $\mu\text{m}$  となるように塗布、乾燥させ、色材層を設けた。

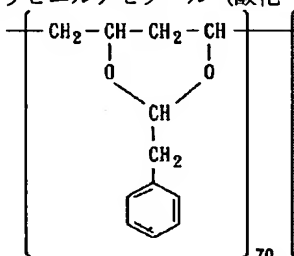
【0021】次いで、ポリエステルフィルムの色材層と反対側の面に、

- ・アクリル樹脂 10 部  
商品名：BR-80、三菱レイヨン（株）製）
- ・アミノ変性シリコンオイル 1 部  
（商品名：KF393、信越化学（株）製）
- ・トルエン 89 部

以上を混合した液をバーコーターを用いて、乾燥膜厚が 1  $\mu\text{m}$  となるように塗布、乾燥させ、耐熱層を設けた。

#### 【0022】

G150、王子油化合成紙（株）製）にワイヤーバーで、乾燥後の膜厚が約  $5\mu\text{m}$  となるように塗布、乾燥し、さらに、オーブンで  $80^\circ\text{C}$  で 12 時間熱処理することにより受像体を作製した。なお、上記のポリビニルフェニルアセタール樹脂は、ポリビニルアセタール（鹸化



#### 【0025】（b-3）印字記録

上記（b-1）で作製された熱転写記録用シートの色材層面と、上記（b-2）で作製された受像体の樹脂塗布面とを重ね合わせ、5.6 ドット/mm の発熱抵抗密度を有する部分グレース型ラインサーマルヘッドを使用して、送り方向に 6 ライン（ドット）/mm で、16.6 ms/ドットの速度で、印加電力 0.20 W/ドットで印字を行った。1 ライン当たりのヘッドに印可する時間を 12 ms にすることで濃色の印字を得た。

#### 【0026】（b-4）転写記録の色濃度の測定

上記（b-3）のようにして印字された濃色の印字物の濃度を反射濃度計（商品名：マクベス RD-920 型、SPI 分光感度特性を有するフィルター内蔵、マクベス社製）で測定した。その結果、色濃度は 1.7 であった。

#### 【0027】＜実施例 2＞

##### （a）トルエンに対する溶解度の測定

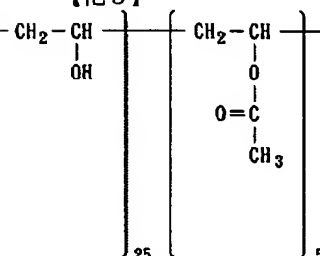
下記のキノフタロン色素（以下、「色素 2」という）を用い、色素の量を 14 g とした他は、実施例 1 と同様に溶解度を測定した。その結果、色素 2 の  $25^\circ\text{C}$  トルエンに対する溶解度は 9.9% であった。

#### 【0028】

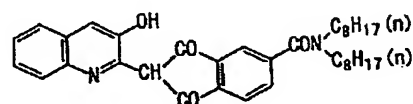
度 99 モル%、重合度 1700）をフェニルアセトアルデヒドでアセタール化することにより得られたものであり、下記に示される構造であった。

#### 【0024】

##### 【化 5】



##### 【化 6】



#### 【0029】（b）転写記録の色濃度（転写感度）の測定

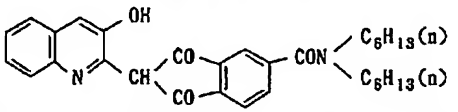
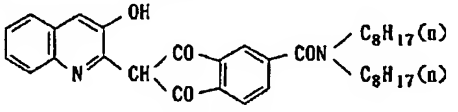
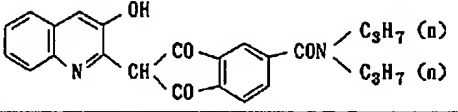
色素 1 の代わりに色素 2 を用いた他は、実施例 1 と同様に転写記録の色濃度（転写感度）を測定した。その結果、色濃度は 1.6 であった。

【0030】＜比較例 1～5＞色素を表 1 に示す色素 3～7（なお、色素 4 は特開昭 63-189289 号公報に記載の色素 No. 2-3、色素 5 は特開昭 63-189289 号公報に記載の色素 No. 2-2 に相当する。）に変えた他は、実施例 1 と同様にトルエンに対する溶解度の測定および、転写記録の色濃度（転写感度）の測定を行った。結果を表 1 に示す。なお、転写記録の色濃度の測定は、比較例のなかでもっとも溶解度が高い比較例 2 のみ行った。

#### 【0031】

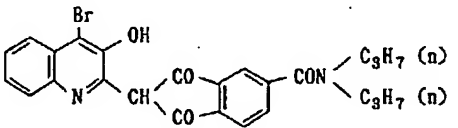
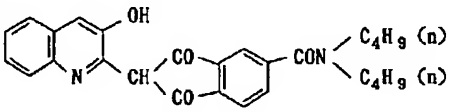
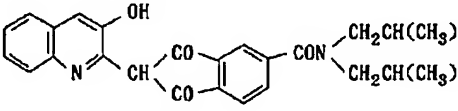
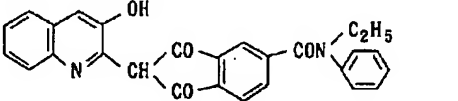
##### 【表 1】

表-1

	色素		溶解度 (mg/100g) 25℃	色素の吸収 極大波長 ( $\lambda_{max}$ )(nm)	転写 感度
	No.	構造式			
実施例 1	1		5.2 %	444	1.7
実施例 2	2		9.9 %	444	1.8
比較例 1	3		0.8 %	444	-

【0032】

【表2】  
表-1 (つづき)

	色素		溶解度 (mg/100g) 25℃	色素の吸収 極大波長 ( $\lambda_{max}$ )(nm)	転写 感度
	No.	構造式			
比較例 2	4		2.8 %	447	1.4
比較例 3	5		2.1 %	444	-
比較例 4	6		0.9 %	444	-
比較例 5	7		2.1 %	444	-

【0033】表-1より、比較例の色素は、いずれもトルエンに対する溶解度が3%より低いことが分かる。また、溶解度が大きい比較例2の色素4では、色濃度が低いことが分かる。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、色素濃度が高く、均一性も高いイエロー色材層を有する感熱転写シートを提供することができ、これを用いて感熱転写記録を行った場合、高濃度かつ画質が良好な記録物を得ることができる。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**